Das thermodynamische Verhalten von Mischungen des Aethylbenzols mit Toluol, bzw. Methylaethylketon

Modellversuche für das Polystyrol
in guten und schlechten Lösungsmitteln

INAUGURALDISSERTATION

der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

HANS HEINRICH ARM
von Landiswil

Gekürzte, von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag des Herrn Prof. Dr. R. SIGNER angenommene Fassung.

Bern, den 21. Februar 1957.

Der Dekan:
Prof. Dr. F. G. HOUTERMANS

Mikrofilmkopien der ungekürzten Dissertation sind von der Stadt- und Hochschulbibliothek Bern erhältlich.

BERN
Buchdruckerei Paul Haupt
1957

INHALTSVERZEICHNIS

A. *Einleitung* 1

B. *Theoretische Grundlagen* 2

I. Grundlagen der Thermodynamik 2

1. Einleitung 2

2. Allgemeines 2

3. Die thermodynamischen Zustandsfunktionen und ihre gegenseitigen Beziehungen 3

4. Zusammenfassung 16

a) Hauptsätze 16

b) Energieinhalt und Enthalpie 16

c) Spezifische Wärmen 17

d) Entropie 17

e) Freie Energie und freie Enthalpie 17

II. Thermodynamik binärer Mischphasen 18

1. Allgemeines 18

a) Symbolik 19

b) Ideale und reale Mischphasen 19

c) Die Zustandsfunktionen 20

d) Partielle Größen 21

2. Dampfdruck und Aktivität der Mischungskomponenten 22

a) Experimentelle Bestimmung der Partialdrucke 22

b) Rechnerische Bestimmung der Partialdrucke 23

c) Graphische Integration nach Boissonnas 28

d) Aktivitäten 32

3. Enthalpieänderungen beim Mischen 32

a) Allgemeine Betrachtungen zur Kalorimetrie 32

b) Die Lösungs- und Mischungsenthalpien 36

c) Die Auswertung der Mischungskurven 41

4. Volumänderungen beim Mischen 48

5. Weitere Zustandsfunktionen 51

a) Mittlere molare freie Zusatzenthalpie 51

b) Entropie 51

C. *Die Apparaturen* 52

I. Dampfdruckmessung 52

1. Automatische Apparatur mit Stockventilen 52

a) Apparatur 52

b) Handhabung 52

c) Genauigkeit 55

2. Apparatur mit schiefer Kapillare 58

a) Apparatur 58

b) Handhabung 61

c) Genauigkeit 63

II. Kalorimetrie 64

1. Apparatur 64

a) Der Thermostat 64

b) Das Kalorimeter 66

c) Der elektrische Teil des Kalorimeters 68

d) Die Messung der Thermospannungen 68

2. Handhabung 69

3. Genauigkeit 71

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

III. Dichtemessungen ... 75
1. Apparatur ... 75
a) Pyknometer ... 75
b) Thermostat ... 77
2. Handhabung ... 77
a) Pyknometer ... 77
b) Bemerkungen zur Wägetechnik ... 77
c) Reduktion der Wägung auf das Vakuum ... 78
3. Genauigkeit ... 84
a) Thermostat ... 84
b) Kapillarfehler ... 84
c) Wägefehler ... 85
d) Zusammenfassung der einzelnen Fehler ... 85
e) Gesamtfehler ... 85

D. *Meßwerte und Resultate* ... 86

I. Reinheit der Substanzen ... 86
1. Aethylbenzol ... 86
a) Qualität ... 86
b) Trocknung ... 86
c) Destillation ... 86
d) Aufbewahrung ... 87
e) Physikalische Konstanten ... 87
2. Methylaethylketon ... 87
a) Qualität ... 87
b) Trocknung ... 88
c) Destillation ... 88
d) Aufbewahrung ... 88
e) Physikalische Konstanten ... 89
3. Toluol ... 89
a) Qualität ... 89
b) Trocknung ... 89
c) Destillation ... 89
d) Aufbewahrung ... 90
e) Physikalische Konstanten ... 90

II. System Aethylbenzol/Methylaethylketon ... 91
1. Direkt bestimmte Größen ... 91
a) Dampfdrucke ... 91
b) Integrale Mischungsenthalpien ... 94
c) Dichten ... 97
2. Abgeleitete Größen ... 100
a) Partialdrucke ... 100
b) Aktivitätskoeffizienten ... 102
c) Mischungsenthalpien ... 102
d) Mittlere molare freie Zusatzenthalpie ... 106
e) Partielle Molvolumina ... 106
f) Mittlere molare Zusatzentropie ... 106
3. Schlußfolgerungen ... 110

III. System Aethylbenzol/Toluol ... 110
1. Dampfdrucke ... 110
2. Integrale Mischungsenthalpien ... 115
3. Dichten ... 115
4. Schlußfolgerungen ... 115

E. *Zusammenfassung* ... 115B

F. *Literatur* ... 120

E. Zusammenfassung

Anlaß zu dieser Arbeit war eine Veröffentlichung von H. P. FRANK und H. F. MARK (J. polymer sci. *17*, 1 [1955]) über physikochemische Messungen an einer Polystyrolfraktion im «guten» Lösungsmittel Toluol einerseits und im «schlechten» Lösungsmittel Methylaethylketon anderseits. Das Polystyrol zeigt in den beiden Lösungsmitteln sehr abweichendes Verhalten.

Aethylbenzol kann als der kleinste Baustein des Polystyrols betrachtet werden. Wir bestimmten von Mischungen aus Aethylbenzol und Toluol, beziehungsweise Methylaethylketon die Dampfdrucke, die integralen Mischungsenthalpien und die Dichten, um nachzuweisen, daß Aethylbenzol in den beiden Lösungsmitteln ebenfalls abweichendes Verhalten zeigt.

Es werden folgende Abkürzungen eingeführt:

AB Aethylbenzol

MEK Methylaethylketon

TO Toluol

1. System AB/MEK

a) Dampfdruckmessung

Es wurde eine automatische Apparatur mit Stockventilen verwendet. Sie entsprach in ihrer Konstruktion einem Vorschlag von G. KORTÜM (Chem. Ing. Tech. *22*, 453 [1950]). Die Meßgenauigkeit betrug 0,3 mm Hg.

Die Partialdrucke der Komponenten wurden einerseits aus der Zusammensetzung der Dampfphase, welche refraktometrisch bestimmt wurde, berechnet und anderseits nach einer, von Ch. G. BOISSONNAS (Helv. chim. acta *22*, 541 [1939]) beschriebenen graphischen Integrationsmethode der Gleichung von DUHEM-MARGULES.

Es ergaben sich folgende Werte:

Totaldrucke und gemessene Partialdrucke:

p_{tot} (mm Hg)	x_{AB}	p_{AB} (mm Hg)
90,5	0	0
85,5	0,086	3,16
84,8	0,102	2,54
84,3	0,092	2,53
77,7	0,194	3,65
70,8	0,291	4,68
61,7	0,404	4,82
56,6	0,494	4,92
52,9	0,538	5,66
43,3	0,661	6,46
38,4	0,733	8,22
27,8	0,854	7,35
25,5	0,833	–
20,4	0,924	–
19,6	0,930	9,76
19,1	0,939	9,38
11,1	1,000	11,10

Partialdrucke, berechnet nach BOISSONNAS:

x_{MEK}	p_{MEK}	p_{AB}	p_{tot}
0,10	13,24	9,86	23,1
0,20	23,92	8,68	32,6
0,30	33,16	7,54	40,7
0,40	41,70	6,7	48,4
0,50	49,99	5,71	55,7
0,60	58,14	4,76	62,9
0,70	66,37	3,73	70,1
0,80	74,56	2,64	77,2
0,90	82,54	1,56	84,1
1,00	90,52	0,00	90,5

b) Kalorimetrie

Es wurde ein Differentialkalorimeter mit 74 Thermoelementen aus Kupfer/Konstantan benützt. Die Halbwertszeit des Kalorimeters betrug 30 Minuten. Im einen Glaskolben des Kalorimeters befand sich die Komponente A. Die Komponente B wurde in ein Einlaufgefäß eingewogen und mit Hilfe von Druckluft zur Komponente A gegeben. Im andern Glaskolben (Fixpunkt der Thermoelemente) befand sich die entsprechende Mischung. Die Spannung der Thermoelemente wurde mit einem registrierenden Millivoltmeter (Philips PR 2200 A/21) aufgezeichnet. Der Mischungsausschlag auf dem Millivoltmeter wurde mit einem Ausschlag, hervorgerufen durch eine bekannte elektrische Arbeit, verglichen und so die Enthalpieänderung des Mischungsvorganges bestimmt. Für die integralen Mischungsenthalpien ergab sich ein Fehler von 6%.

Es wurden folgende integrale Mischungsenthalpien bestimmt:

x_{AB}	ΔH_M (cal)
0,886	15,62
0,881	18,36
0,742	26,14
0,632	28,38
0,588	25,31
0,428	22,71
0,370	20,18
0,208	13,39
0,072	6,40

c) Messung der Dichten

Wir verwendeten ein Pyknometer, welches von KOHLER und ROTT (Mh. Chem. *85*, 703 [1954]) beschrieben wurde. Die Genauigkeit der Dichtemessung betrug 0,0001 g/ccm. Der Molenbruch x_{AB} wurde gravimetrisch auf 0,0001 genau bestimmt.

Es wurden folgende Dichten bestimmt:

x_{AB}	Dichte (g/ccm)
0,0000	0,7996
0,0759	0,8064
0,1561	0,8132
0,2434	0,8200
0,3329	0,8265
0,4300	0,8331
0,5387	0,8398
0,6417	0,8457
0,7568	0,8516
0,8750	0,8572
1,0000	0,8628

d) Ergebnisse

Das System AB/MEK zeigt relativ große Abweichungen von der Idealität. Aus den Dampfdruckkurven ist abzulesen, daß der Aktivitätskoeffizient einer kleinen Menge Aethylbenzol in einer großen Menge Methylaethylketon größer als Eins ist; die «Knäueldichte» von Aethylbenzol wird also unter diesen Umständen größer. Genau dasselbe zeigt sich für kleine Mengen Methylaethylketon in großen Mengen Aethylbenzol, nur ist dort der Effekt nicht so stark ausgeprägt.

Methylaethylketon ist also ein schlechtes Lösungsmittel für Aethylbenzol.

2. System AB/TO

a) Dampfdruckmessung

Für dieses System wurde eine neue Apparatur konstruiert. Sie besitzt ein Zwischenmanometer, dessen einer Schenkel als schiefe Kapillare ausgebildet ist. Mit Hilfe eines durchsichtigen Maßstabes und eines optischen Ablesesystems kann darauf beim Herstellen des Druckgleichgewichtes bei der Messung des Gesamtdruckes die Stellung des Quecksilbermeniskus abgelesen werden. In ihrer Grundkonstruktion entspricht die Apparatur sonst derjenigen, welche für das System AB/MEK verwendet wurde. Die Meßgenauigkeit beträgt 0,05 mm Hg.

Die Partialdrucke wurden durch viskosimetrische Bestimmung der Zusammensetzung der Dampfphase berechnet.

x_{AB}	P_{tot} (mm Hg)	P_{AB}
0,14	27,08	1,62
0,84	14,15	9,14
0,62	18,52	–
0,29	24,55	2,70
1,00	11,25	–
0,00	29,59	–

Die Dampfdrucke verlaufen innerhalb der Meßgenauigkeit der Apparatur ideal.

b) Kalorimetrie

Es wurde die oben erwähnte Meßanordnung verwendet.
Für $x_{AB} = 0{,}5$ beträgt die integrale Mischungsenthalpie

$$+ 1{,}6 \pm 0{,}8 \text{ cal/Mol}$$

Eine Dichtemessung kam nicht in Frage, da die Dichten der beiden Komponenten zu kleine Unterschiede aufweisen.

c) Ergebnisse

Das System Aethylbenzol/Toluol erscheint, im Gegensatz zum System Aethylbenzol/Methylaethylketon, im Rahmen unserer Meßgenauigkeit als nahezu ideales System. Toluol kann also als gutes Lösungsmittel für Aethylbenzol bezeichnet werden.

LEBENSLAUF

Ich wurde am 24. Juni 1929 in Thun geboren, besuchte die dortige Primarschule und das Progymnasium. Im Frühling 1945 trat ich in die Realschule des Städtischen Gymnasiums in Bern ein, wo ich im Herbst 1948 die Maturitätsprüfung bestand. Dann begann ich mit dem Chemiestudium an der Universität Bern, welches ich im Sommer 1955 mit dem Lizentiat abschloß. In der Zeit vom Oktober 1955 bis Januar 1957 entstand unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. SIGNER meine Dissertation.